

(6)

POWERED BY Dialog

Aq. coating emulsions from adduct of polyvinyl resin - and epoxy monomer, with partic. acid number, hardening by radiation to water -resistant films
Patent Assignee: KANSAI PAINT CO LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
NL 7507052	A	19751216				197601	B
JP 51017922	A	19760213				197613	
JP 51023531	A	19760225				197615	
✓ US 4033920	A	19770705				197728	
GB 1514804	A	19780621				197825	
IT 1036995	B	19791030				198007	
NL 163794	B	19800516				198023	
JP 81048522	B	19811116				198150	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 7475166 A (19740701); JP 7467698 A (19740614)

Abstract:

NL 7507052 A

An aq. emulsion of an unsatd. resin is prepd. by (a) prepng., by soln. polymsn., a polyvinyl resin with acid number 50-230 and number mol. wt. 10,000-200,000, (b) adding a monomer contg. an epoxy gp. and a reactive unsatd. gp., to give an unsatd. resin with acid number 20-60 and degree of unsatn. 0.5-3, (c) removing the polymsn., solvent under reduced press., (d) neutralising residual acid gps. with 0.4-1.2 equivs. of a base, and (e) dispersing the neutralised prod. in water. The coatings are hardened by irradiation without evolution of volatile cpds. The emulsions give smooth coating films, resistant to water and to impact.

Derwent World Patents Index Latest

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 352 Accession Number 1564897



(¥2,000)

特 許 願

昭和 49 年 6 月 14 日

特 許 庁 長 官 殿

1. 発 明 の 名 称

新規な不飽和樹脂エマルジョンの製造方法

2. 発 明 者

住 所 神奈川県平塚市八幡1200番地
 関西ペイント株式会社技術本部内
 氏 名 磯 崎 理 (外 2 名)

3. 特 許 出 願 人

住 所 兵庫県尼崎市神崎365番地
 名 称 関西ペイント株式会社
 代表者 坂 東 依 彦

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
 電話 (211) 4501~3番
 氏 名 (6222) 弁理士 秋 元 輝 雄
 外 1 名

5. 添附書類の目録

(1) 明 細 書 1 通 (3) 委 任 状 1 通
 (2) 願 意 書 1 通
 49. 6.

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

新規な不飽和樹脂エマルジョンの製造方法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

溶液重合によつて、分子量 10,000~200,000 および酸価 50~230 のビニル樹脂を合成し、エポキシ基と反応性不飽和基を有するモノマーを付加させて、酸価 20~60 および不飽和度 (樹脂 1 当りの不飽和基のモル数) 0.5~3.0 の不飽和樹脂を作成し減圧して溶剤をのぞき、しかる後に残存酸基に対し 0.4~1.2 当量の塩基で中和し、水に分散することを特徴とする新規な不飽和樹脂エマルジョンの製造方法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は反応性不飽和基を有する水分散不飽和樹脂エマルジョンの製造方法に関する。

近年、電子線、紫外線等放射線で硬化塗膜を得る方法が注目されていて、それに用いられる不飽和樹脂の開発が行なわれているが、従来の不飽和

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 51-17922

③ 公開日 昭51. (1976) 2.13

② 特願昭 49-67698

② 出願 昭49. (1974) 6.14

審査請求 未請求 (全4頁) +1

庁内整理番号 7202 48

7144 48

7202 48

6660 48

⑤ 日本分類

25(1)A121.1

25(1)C142.12

24(3)D6

24(3)B825.1

⑤ Int. Cl²

C08J 3/00

C08J 3/28

C08L 33/08

C09D 3/74

樹脂は反応性不飽和モノマー、あるいは有機一般溶剤で希釈され、ワニスもしくはエナメル用ビヒクルとして用いられている。これらを基体に塗装し、電子線あるいは紫外線を照射して硬化させ架橋塗膜にするわけであるが、本来の照射硬化形樹脂のイメージである省資源、無公害にはほど遠い内容の物で、塗装時又は硬化時にモノマーもしくは溶剤が大気中に気散してしまう欠点がある。そこで有機溶剤の気散しない不飽和樹脂、すなわち高沸点液状不飽和オリゴマーまたは水溶性もしくは水分散型の不飽和樹脂の開発が望まれていた。

本発明者はこれらの状況にかんがみ、水分散型の不飽和樹脂で、ほとんど有機溶剤の気散がなく塗装でき、しかも硬化塗膜の平滑性、耐水性にすぐれた樹脂を開発することに成功した。

すなわち本発明は、通常用いられる溶液重合によつて分子量 10,000~200,000 および酸価 50~230 のビニル樹脂を合成し、エポキシ基と反応性不飽和基を有するモノマーを付加させて、酸価 20~60 および不飽和度 0.5~3.0 の不飽和樹脂を作成し、

しかる後に残存酸基に対し0.4~1.2当量の塩基で中和し、水に分散することを特徴とする新規な不飽和樹脂エマルジョンを製造する方法に係わるものである。

本発明のエマルジョン製造方法は、まずコンデンサー、窒素吹き込み装置、温度計、滴下装置、攪拌装置を有するチフロフラスゴに重合反応溶媒を入れ、攪拌、窒素流通しながら、重合温度まで昇温させる。重合温度になつたら、重合性モノマー混合物に熱重合開始剤を溶解させたものを2~4時間で反応溶媒中に滴下させる。その間温度は目的とする重合温度にたもたせることが必要である。又、場合によつては、モノマー滴下終了後適量の熱重合開始剤溶液を20~60分間で滴下し、重合率を上げる。その後3~6時間その温度で保ち、熟成を行なうと、ベースの高酸価樹脂が合成終了する。

次にこのベース樹脂に、グリシジル(メタ)アクリレートのごとき、エポキシ基と反応性不飽和基を有するモノマー、ヒドロキノンのごとき熱

Nメチロールアクリルアミド、Nメチロールメタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド等との共重合物であつて、分子量10,000~200,000、酸価50~230のものである。重合反応溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等アルコール系が好ましいが、高酸価のベース樹脂を溶解し、120℃以下で減圧(10 mm Hg)除去できる溶剤であればほとんどのものが使用することができる。重合開始剤はベンゾインパーオキサイド、ラウリルパーオキサイドのごときパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリルのごときアゾ化合物、nブチルパーオクテートのごときパーエステル等、一般の重合開始剤が使用できる。

反応性不飽和基とエポキシ基を有するモノマーとは、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、アリルグリシジルエーテルであつて、これらから選ばれた1種以上を、ヒドロキノ、ヒドロキノンモノメチルエーテル、バラ

重合禁止剤そしてエポキシ開環触媒を添加し、80℃~140℃で2~5時間反応させ、ベース樹脂の酸基にエポキシ基と反応性不飽和基を有するモノマーを付加させて、不飽和樹脂を作成する。

次に80℃~120℃で減圧し、重合溶媒を取りのぞく、樹脂粘度、溶媒沸点によつては全溶媒を取りのぞくことがむずかしい場合もあるができるだけ多くの溶媒をのぞくことがのぞましい。

この樹脂にアンモニア水のごとき塩基を加え中和し、蒸留水で希釈し、十分攪拌すると、半透明あるいは白濁したエマルジョンになる。

本発明でまず合成するビニル樹脂とは、酸モノマーとしてアクリル酸、メタクリル酸、正リン酸モノアクリルエステル、正リン酸モノメタクリルエステルから選ばれた1種以上と、スチレン、アクリル酸又はメタクリル酸のメチル、エチル、n-ブチル、1p0-ブチル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、ラウリルのエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリロアミド、

ベンゾキノ、1,5-n-ブチルフエノール等熱重合禁止剤の存在下で、トリエチルアミン、トリブチルアミン、テトラエチルアンモニウムクロライド等、エポキシと酸の付加反応触媒を添加して、ベース樹脂に付加させる。禁止剤は普通100~2000 PPM、触媒は0.5~5%使用される。

本発明で使用される塩基とはアンモニア水、カ性カリ、カ性ソーダ等無機塩基、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミノエチルメタアクリレート等である。

本発明においてベース樹脂の分子量の範囲を限つてあるが、10,000以下では安定なエマルジョンが合成できないし、200,000以上では付加反応時および減圧時にゲル化しやすく、又、重合溶媒を取りのぞくのも容易でないからである。

ベース樹脂の酸価に範囲を限つてあるのは、付加反応終了時の酸価および、不飽和度の範囲限定によるものである。付加反応終了後の不飽和樹脂

の酸加が20以下では、中和当量をふやしても安定なエマルションとならず、60以上では、水溶性になりやすいし、塗膜の耐水性が悪くなってしまう。不飽和度が0.5以下では、十分な架橋塗膜を得ることがむずかしく、3.0以上にするのは、製造上ゲル化しやすくなってしまう。又、3.0以上もの不飽和度は、塗膜性能上、特に物理的性能上好ましくない。中和する塩基量が0.4~1.2当量の範囲からはずれると、中和前の酸価にかかわらず安定なエマルションにならない。

本発明で製造されたエマルションは、基体に塗布後、常温で10分間、あるいは100℃の熱風下数分間で水が気散し、透明な薄膜となる。これに電子線またはγ線を照射すれば、溶剤に不溶の架橋塗膜となる。あらかじめベンゾイン系あるいはアゾ系の光増感剤を添加しておけば、紫外線によつても架橋塗膜になる。こうして得られた架橋塗膜は、物理性、耐水性にすぐれ塗面も平滑であり、種々の用途に使用することができる。

以下にこの不飽和エマルションの製造実施例を

加し、80℃で反応させた。

グリシジルメタアクリレート	142 g
テトラエチルアンモニウムクロライド	2
パラベンゾキノ	1

樹脂酸価50になつたところでその温度のまま真空ポンプで減圧し、エタノールをのぞいた。

実施例(2)

実施例(1)と同様の反応装置反応条件で以下のモノマーを共重合した。溶媒はn-ブタノール使用、

アクリル酸アミド	130 g
i-ブチルアクリレート	480
2-エチルヘキシルメタアクリレート	102
アクリル酸	288
ベンゾインパーオキサイド	20

次に以下に示す化合物を添加し、温度120℃で反応させた。

グリシジルアクリレート	256 g
アリルグリシジルエーテル	172
トリエチルアミン	15
ハイドロキノ	1

示す。

実施例(1)

3 Lの四つ口フラスコに、コンデンサー、温度計、攪拌器、窒素ガス流通器、滴下装置を取りつけ、1 Lのエチルアルコールを添加し、攪拌しながら80℃に昇温した。そこに窒素を流通させながら、温度を80℃に保つて以下に示すアクリルモノマーと重合開始剤の混合物を3時間で滴下した。

メチルメタアクリレート	100 g
スチレン	100
n-ブチルアクリレート	498
メタアクリル酸	172
2-ヒドロキシエチルアクリレート	130
n-ブチルパーオクテート	5

滴下終了後2時間80℃で熟成し、その後以下に示す追過触媒溶液を30分間で滴下した。

n-ブチルパーオクテート	1.0
エタノール	10

滴下終了後さらに3時間80℃で熟成し、ベース樹脂を合成終了した。次に以下に示す化合物を添

樹脂酸価20になつたらその温度で真空ポンプで減圧し、n-ブタノールをのぞいた。

比較例(1)

実施例(1)と同様に溶媒として酢酸エチルを用いて以下のモノマーを共重合した。反応温度80℃

エチルアクリレート	730 g
スチレン	180
アクリル酸	90

ベース樹脂に実施例(1)と同様に以下に示す化合物を添加し80℃で反応させた。

グリシジルメタアクリレート	142 g
---------------	-------

樹脂酸価15になつた所で減圧して酢酸エチルをのぞいた。

	実施例(1)	(2)	比較例(1)
ベース樹脂酸価	112	223	70
付加反応終了酸価	50	20	15
減圧後樹脂分(N.V)	97%	95%	99%

(1) - イ

実施例(1)の不飽和樹脂をアンモニア水で1.0当量中和し、水2ℓに分散した。

(1) - ロ

実施例(1)の不飽和樹脂をトリエチルアミンで0.5当量中和し、水2ℓに分散した。

(1) - ハ

実施例(1)の不飽和樹脂にベンゾイン5gを添加した後アンモニア水で1.2当量中和し、水2ℓに分散した。

(2) - イ

実施例(2)の不飽和樹脂をジエタノールアミンで1.0当量中和し、水2ℓに分散した。

(2) - ロ

実施例(2)の不飽和樹脂をトリエチルアミンで0.3当量中和し、水2ℓに分散した。

(3) - イ

比較例(3)の不飽和樹脂をアンモニア水で1.2当量中和し、水2ℓに分散した。

	10日後の分散状態		塗装後10分後の塗面状態
(1) - イ	半透明	◎	◎
(1) - ロ	白濁	◎	○
(1) - ハ	半透明	◎	◎
(2) - イ	半透明	◎	◎
(2) - ロ	分離	×	—
(3) - イ	分離	×	—

10日後のエマルションの状態の良いものについてミガキ軟鋼板に30μの膜厚に塗装し、常温で10分間セッティングした後、(1) - ハ以外は電子線10MR(1) - ハは2KW高圧水銀燈30cmの距離から紫外線2分間照射して硬化塗膜を得た。

	硬度	付着性	衝撃性 (デュポン $\frac{1}{2}$ インチ、500g)	耐水性 40℃20日
(1) - イ	2H	◎	> 50 cm	◎
(1) - ロ	2H	◎	"	◎
(1) - ハ	H	◎	"	○ 小さなブリストア少
(2) - イ	F	◎	"	◎

6. 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発明者

住所 神奈川県平塚市八幡1200番地
関西ペイント株式会社 技術本部内

氏名 渡 辺 忠

住所 同 所

氏名 坂 本 昌 弘

(2) 代理人

住所 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

氏名 (1615) 弁理士 秋 元 不 二

特許出願人

関西ペイント株式会社

代理人

秋 元 輝

同

秋 元 不 二

51-17922

手続補正書

昭和55年7月 適 日

特許庁長官 殿

(特許庁審査官

殿)

特許法第17条の2による補正の掲載
 昭和49年特許願第67698号(特開昭
 49-17922号 昭和49年2月10日
 発行公開特許公報49-180号掲載)につ
 いては特許法第17条の2による補正があったので
 下記の通り掲載する。

Int. Cl.	識別 記号	庁内整理番号
C08J 3/00		6681 KF
3/28		6681 KF
C08L 23/08		6779 KJ
C09D 3/76		7167 KJ

1. 事件の表示

昭和49年特許願第67698号

2. 発明の名称

新規な不飽和樹脂エマルジョンの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏名(名称) 関西ペイント株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区南青山一丁目1番1号

〒107 電話 475-1501(代)

氏名 (6222) 弁理士 秋 元 輝 雄

住所 同 所

氏名 (1615) 弁理士 秋 元 不二三

5. 補正命令の日付(自発)

(免送日) 昭和 年 月 日

6. 補正の対象

明細書中「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり



昭和49年特許願第67698号

「新規な不飽和樹脂エマルジョンの製造方法」

補正の内容

1. 明細書第2頁第20行目「作成」を「作製」と訂正する。
2. 同第3頁第7行目「~~チフ~~」を「四つ口」と訂正する。
3. 同第7頁第1行目「酸加」を「酸価」と訂正する。

特許出願人 関西ペイント株式会社

代理人 秋 元 輝 雄

外1名

